

552,994

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/092226 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 6/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003848

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2004 (13.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 17 434.6 15. April 2003 (15.04.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHOWDHRY,
Mubarik, Mahmood [GB/FR]; 2, place des Bateliers,
F-67000 Strasbourg (FR). GASCHLER, Wolfgang
[DE/DE]; Am Heiligenhaus 7, 69126 Heidelberg (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: METHOD FOR THE REDUCTION OF THE RESIDUAL MONOMER CONTENT IN AQUEOUS POLYMER DIS-
PERSIONS(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DER RESTMONOMERENMENGE IN WÄSSRIGEN POLYMERDIS-
PERSIONEN(57) Abstract: Disclosed is a method for reducing the residual monomer content in aqueous polymer dispersions by means of an
aftertreatment with an initiator system. Said method is characterized in that the aftertreatment of the aqueous polymer dispersion is
carried out by adding an initiator system essentially comprising a) 0.001 to 5 percent by weight of an inorganic salt of persulfuric acid,
b) 0.005 to 5 percent by weight of a methyl ketone, the percentages being relative to the total monomer content used for producing
the polymer dispersion, and c) optional catalytic quantities of a metal ion that can be provided in several valence stages.(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbe-
handlung mit einem Initiatorsystem, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Nachbehandlung der wässrigen Polymerdis-
persion unter Zugabe eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstel-
lung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines anorganischen Salzes der Perschwefelsäure, b) 0,005 bis
5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines Methylketons, und
c) optional katalytische Mengen eines Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann umfasst.

WO 2004/092226 A1

Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem speziellen Katalysatorsystem.

10

Wässrige Polymerdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung durch radikalisch initiierte Polymerisation oder Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren neben einem Polymer-Feststoffanteil von 30 bis 75 Gew.-% aufgrund der unvollständigen Polymerisation der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren in der radikalischen Hauptpolymerisation, die meist bis zu einem Monomerenumsatz von 95 und

15

bevorzugt von 98 bis 99 Gew.-% geführt wird, noch einen unerwünschten Anteil an nichtpolymerisierten freien ethylenisch ungesättigten Monomeren ("Restmonomere"). Aus meist toxikologischen Gründen fordert der Markt wässrige Polymersysteme mit einem niedrigen Gehalt an Restmonomeren bei gleichbleibenden Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften.

20

Neben nichtchemischen Methoden, wie Inertgas- oder Dampfstrippung, stehen unterschiedlichste chemische Methoden, wie beispielsweise in EP-B 003 957, EP-B 028 348, EP-B 563 726, EP-A 764 699, US-A 4 529 753, DE-A 37 18 520, DE-A 38 34 734, DE-A 42 32 194, DE-A 195 29 599 beschrieben, zur Absenkung von Restmonomerengehalten wässriger Polymerdispersionen zur Verfügung.

25

Für den Einsatz von Carbonylverbindungen bzw. deren Umsetzungsprodukten in der Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen muss von folgendem Stand der Technik ausgegangen werden.

30

Gemäß WO 95/33775 können zur Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen Redoxsysteme eingesetzt werden, deren Reduktionsmittel ein Addukt aus Hydrogensulfitanion und einem Keton mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder die konjugierte Säure dieses Addukts umfasst. Die Nachbehandlung wird in Anwesenheit von im wässrigen Medium löslichen Metallverbindungen vorgenommen.

35

Die EP-A 767 180 empfiehlt für die Reduktion von Restmonomeregehalten ein Redox-Initiatorsystem aus organischen Hydroperoxiden, die nicht oder nur sehr schlecht in Wasser löslich sind und u.a. Addukten aus Aldehyden mit einer C-Kette mit 4 bis 6 C-Atomen und Bisulfiten.

40

Die DE-A 19741187 offenbart zur chemischen Restmonomerenentfernung ein System, bestehend aus einem Oxidationsmittel und einer organischen α -Hydroxycarbonsäure.

5 In der DE-A 19839199 wird der Einsatz von Oxidationsmitteln in Kombination mit einem System, bestehend aus einem Aldehyd und einem anorganischen Dithionit, zur Abreicherung von Restmonomeren empfohlen.

10 Gemäß DE-A19840586 können zur Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen Redoxsysteme eingesetzt werden, welche aus Wasserstoffperoxid bzw. einem Hydroperoxid und einer α -Hydroxycarbonylverbindung aufgebaut sind.

15 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein neues wirksames Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen bereitzustellen, bei welchem sich insbesondere die organischen Komponenten im Anschluss an die Restmonomerenentfernung in einfacher Weise wieder aus der wässrigen Polymerdispersion entfernen lassen.

20 Es wurde nun gefunden, dass sich die Menge an Restmonomeren in wässrigen Polymerdispersionen wirksam reduzieren lässt, wenn man die Nachbehandlung der Restmonomere enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen unter Zugabe eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen

- 25 a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines anorganischen Salzes der Perschwefelsäure,
- b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines Methylketons, und
- 30 c) optional katalytische Mengen eines Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann

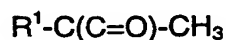
umfaßt.

35 Als anorganischen Salzes der Perschwefelsäure sind im prinzipiell alle Salze geeignet, welche in wässrigen Systemen eine Löslichkeit > 10 g/l aufweisen. Besonders bevorzugt sind jedoch Ammonium-, Kalium- und/oder Natriumpersulfat. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter Verbindungen einzusetzen.

40 Die Menge an zugesetztem anorganischen Persulfat liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, oft bei 0,002 bis 3 Gew.-% bzw. bei 0,003 bis 2 Gew.-%, häufig

bei 0,01 bis 1,5 Gew.-% oder bei 0,02 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzte Gesamtmonomerenmenge.

- 5 Als Methylketon können alle Methylketone eingesetzt werden, welche bei 20 °C in Wasser eine Löslichkeit von > 1 g/l aufweisen. Als Methylketone sind insbesondere solche Verbindungen der allgemeinen Formel



- 10 geeignet, worin R¹ eine C₁- bis C₅-Alkylgruppe, beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, 1-Methylbutyl-, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 1-Ethylpropyl-, 2-Ethylpropyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl- oder 2,2-Dimethylpropylgruppe ist. Oft ist R¹ eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl- oder tert.-Butylgruppe. Häufig ist R¹ eine
- 15 Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propylgruppe, insbesondere eine Methyl- oder Ethylgruppe, bevorzugt eine Methylgruppe. Auch können diese C₁- bis C₅-Alkylgruppen mit anderen funktionellen Gruppen, beispielsweise Halogenen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Alkoxygruppen -O-R², wobei R² einer unsubstituierten C₁- bis C₅-Alkylgruppe gemäß R¹ entspricht, substituiert sein, oder R¹ kann olefinisch ungesättigt sein, bei-
- 20 spielsweise 1-Propenyl-, 2-Propenyl-, iso-Propenyl-, 1-Butenyl-, 2-Butenyl-, 3-Butenyl-, 1-Methyl-1-propenyl-, 1-Methyl-2-propenyl-, 2-Methyl-1-propenyl-, 2-Methyl-1-propenyl-, 1-Pentenyl-, 2-Pentenyl-, 3-Pentenyl-, 4-Pentenyl-, 1-Methyl-1-butenyl-, 1-Methyl-2-butenyl-, 1-Methyl-3-butenyl-, 2-Methyl-1-butenyl-, 2-Methyl-2-butenyl-, 2-Methyl-3-butenyl-, 3-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1-Ethyl-1-
- 25 propenyl-, 1-Ethyl-2-propenyl-, 2-Ethyl-1-propyl-, 2-Ethyl-2-propenyl-, 1,2-Dimethyl-1-propenyl-, 1,2-Dimethyl-2-propenyl-, 1,1-Dimethyl-1-propenyl- oder 2,2-Dimethyl-1-propenylgruppe die Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter Verbindungen einzusetzen.
- 30 Die Menge an zugesetztem Methylketon liegt üblicherweise im Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-%, häufig bei 0,01 bis 3 Gew.-% oder bei 0,03 bis 2 Gew.-% und oft bei 0,05 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die zur Polymerisation eingesetzte Gesamtmonomerenmenge. Auch höhere Mengen an Methylketon sind möglich, in der Regel aber wirtschaftlich nicht sinnvoll.
- 35 Die optional einsetzbaren Metallverbindungen sind für die Nachbehandlung vorteilhaft. Sie sind üblicherweise vollständig im wässrigen Medium der Polymerdispersion löslich und deren metallische Komponente darüber hinaus in der Lage, in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen zu können. Die gelösten Metallionen wirken katalytisch und unterstützen möglicherweise Elektronenübertragungsreaktionen zwischen den anorganischen Persulfaten und den Methylketonen. Als gelöste Metallionen kommen prinzipiell
- 40

beispielsweise Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cobalt-, Titan-, Cer-, Chrom- und/oder Silberionen in Betracht. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische verschiedener, sich nicht störender Metallionen, wie beispielsweise das System $\text{Fe}^{2/3+} / \text{VSO}_4^-$, zu verwenden. Bevorzugt werden Eisen- und/oder Silberionen eingesetzt. Von Vorteil ist, dass bei Verwendung von Silberionen die wässrige Polymerdispersion darüber hinaus noch mit antibakteriellen Eigenschaften ausgestattet wird.

Die gelösten Metallionen werden in katalytischen Mengen, üblicherweise im Bereich von 1 bis 1000 ppm, oft von 5 bis 500 ppm und häufig von 10 bis 100 ppm, jeweils bezogen auf die zur Polymerisation verwendete Gesamtmonomerenmenge eingesetzt. Vorteilhaft ist es, wenn die Hauptmenge, d.h. ≥ 50 Gew.-%, ≥ 60 Gew.-%, ≥ 70 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-%, ≥ 90 Gew.-% oder sogar die Gesamtmenge der Metallionen der wässrigen Polymerdispersion vor dem Initiatorsystem, bestehend aus Persulfat und Methylketon, zugegeben werden.

Die Komponenten des erfindungsgemäß verwendeten Initiatorsystems werden zweckmäßigerweise zur Nachbehandlung der auf ca. 50 bis 130, bevorzugt 60 bis 120 und besonders bevorzugt auf 80 bis 100 °C erhitzten wässrigen Polymerdispersion bevorzugt bei Normaldruck, gegebenenfalls aber auch bei einem Druck von größer oder kleiner 1 bar (absolut), unter Rühren allmählich gleichzeitig oder nacheinander zudosiert, wobei im letzten Fall bevorzugt zuerst das Persulfat zugesetzt wird. Besonders günstig ist das gleichzeitige Zudosieren von Persulfat und Methylketon über zwei separate Zuläufe. Dabei kann die Zugabe der Initiatorbestandteile beispielsweise von oben, unten oder durch die Seite des Reaktors erfolgen. Bevorzugt wird das Initiatorsystem jedoch von unten dosiert. Da die optimale Dauer der Initiatorzudosierung von der Monomerenzusammensetzung, der Größe des Reaktionsansatzes und der Reaktorgeometrie abhängig ist, ist es zweckmäßig, diese in Vorversuchen zu ermitteln. Abhängig von der gestellten Aufgabe, kann die Dauer der Initiatorzugabe wenige Sekunden oder mehrere Stunden betragen.

Die Nachbehandlung wird üblicherweise bei einem pH-Wert ≤ 10 durchgeführt. Zur pH-Einstellung der Polymerdispersion können prinzipiell Basen, wie beispielsweise Natronlauge, Ammoniakwasser oder Triethanolamin etc. verwendet werden. Für die Nachbehandlung der Polymerdispersion ist ein pH-Bereich von ≥ 2 und ≤ 10 günstig, bevorzugt ist jedoch ein pH-Bereich zwischen ≥ 6 und ≤ 8 , und bei wässrigen XSB-Dispersionen häufig ≥ 2 und ≤ 5 . Bei der pH-Einstellung mit Basen könnten jedoch die katalysierenden Metallionen in schwerlösliche Hydroxide oder Hydroxo-Komplexe überführt werden. Zur Sicherstellung ausreichender Metallionen-Konzentrationen während der Nachbehandlung ist daher der Zusatz von Komplexmitteln, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure und/oder deren jeweiliger Natriumsalze und/oder die Verwendung von

stabilen Metallionenkomplexen, wie beispielsweise Eisen-(III)/Natrium-Ethylendiamintetraacetat von Vorteil.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen, die durch radikalische Emulsionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren erhältlich sind.

Als wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren u.a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht wie beispielsweise die Olefine. Ethylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C_{4-8} -konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerdispersionen in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem Verfahren der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen (25 °C, 1 atm) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon.

Im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerdispersionen werden die vorgenannten, eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisenden Monomeren im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymeri-

sierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

- Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wässrigen Polymerdispersionen erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen. Daneben kommen auch zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylate sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- C_1 - C_8 -Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Die vorgenannten Monomeren werden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerdispersionen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, meist in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

- Die Herstellung wässriger Polymerdispersionen ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, S. 659ff (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latices, Vol. 1, S. 35ff (1966); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965) und Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin (1969)]. Sie erfolgt durch Emulsionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren in Gegenwart eines bevorzugt wasserlöslichen Polymerisationsinitiators sowie in Gegenwart von Emulgatoren und ggf. Schutzkolloiden und üblichen weiteren Zusatzstoffen. In der Regel erfolgt hierbei der Zusatz der Monomeren durch kontinuierlichen Zulauf. Als Initiator ist die Verwendung

von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Salzen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 150 und bevorzugt 60 bis 120 °C. Die Polymerisation findet ggf. unter Druck statt. Als Emulgatoren werden insbesondere anionische Emulgatoren allein oder im Gemisch mit nichtionischen Dispergiernmitteln in einer Menge von insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Nachbehandlung der wässrigen Polymerdispersion zur Reduzierung der Restmonomerenmenge erfolgt insbesondere, nachdem die Gesamtmonomerenmenge in der radikalischen Emulsionspolymerisation zu mindestens 95 und bevorzugt jedoch zu mindestens 98 bis 99 Gew.-% umgesetzt wurde. Die Verhältnisse bei der Hauptpolymerisation und bei der Nachbehandlung sind im allgemeinen verschieden. So erfolgt während der Hauptpolymerisation bei hoher Konzentration an Monomeren und wachsenden und somit immer hydrophober werdenden Oligomerradikalen der Radikaleintritt in die Dispersionspartikel leicht, während dieser bei der Nachbehandlung generell aufgrund der geringen Monomerkonzentration und mangels wachsender Oligomerradikale sehr schwierig verläuft. Bei der Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen sind daher in der Regel für die Hauptpolymerisation und die Nachbehandlung unterschiedliche Initiatorsysteme erforderlich.

Wie die Verfahren der radikalischen Polymerisation generell, erfolgt auch das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel unter Inertgasatmosphäre (z.B. Stickstoff oder Argon).

Selbstverständlich ist es möglich, die nachbehandelnden wässrigen Polymerdispersionen einer Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung zuzuführen, wo sich insbesondere die zur Reaktion eingesetzten Methylketone in einfacher Weise abtrennen lassen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Initiatorsysteme ermöglichen eine wirksame Restmonomerenabsenkung in relativ kurzer Zeit. Von Vorteil ist, dass die verwendeten Methylketone einfach zugängliche chemische Verbindungen sind. Auch lassen sich die zur Restmonomerenentfernung eingesetzten Methylketone in der Regel in einfacher Weise durch Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung aus den wässrigen Polymerdispersionen entfernen. Ferner ist von Bedeutung, dass das erfindungsgemäß eingesetzte Methylketon in der Regel die Komponenten der wässrigen Polymerdispersionen nicht stört, weshalb eine Anwendung desselben im Überschuss die diesbezügliche Qualität der wässrigen Polymerdispersion nicht mindert, selbst wenn es nach der Nachbehandlung nicht durch Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung abgetrennt wird. Von Vorteil ist weiterhin, dass insbesondere bei Verwendung von Silberionen die wässrige Polymerdispersion darüber hinaus vor bakteriellem Befall geschützt wird und

daher der wässrigen Polymerdispersion keine weiteren bzw. deutlich weniger Konservierungsstoffe zugesetzt werden müssen.

Beispiele

5

Beispiel 1

Eine Styrol/n-Butylacrylat-Dispersion, durch radikalische Polymerisation aus 23 kg Styrol, 25 kg n-Butylacrylat, 2 kg Acrylsäure, 1,2 kg einer 34 gew.-%igen wässrigen Styrol-Saatlatex-Dispersion (Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm), 300 g einer 15 gew.-%igen Lösung von Natriumlaurylsulfat in entionisiertem Wasser, 500 g einer 45 gew.-%igen Lösung von Dowfax® 2A1-Lösung (Dodecylphenoxybenzol-disulfonsäurenatriumsalz) in entionisiertem Wasser, 300 g einer 25 gew.-%igen Lösung von Natriumhydroxyd in entionisiertem Wasser, 150 g einer 36 gew.-%igen Lösung von Natriumperoxodisulfat in entionisiertem Wasser und 46 kg entionisiertem Wasser bei 80 °C hergestellt, wies einen Feststoffgehalt von 52 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,3 auf.

In der Nachbehandlung setzte man 1500 g dieser auf 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) abgekühlten wässrigen Dispersion unter Stickstoffatmosphäre ein, gab solange eine 25 gew.-%ige Lösung von Natriumhydroxyd in entionisiertem Wasser zu bis ein pH-Wert von 6,5 erhalten wurde. Danach versetzte die wässrige Polymerdispersion mit 2,0 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Silbernitrat in entionisiertem Wasser und erhitze die so erhaltene wässrige Dispersion auf 90 °C. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig beginnend

25

a) 25 g einer 23 gew.-%igen Lösung von Natriumpersulfat in entionisiertem Wasser und

30

b) 25 g einer 20 gew.-%igen Lösung von Aceton in entionisiertem Wasser

über zwei getrennte Zuläufe mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 12,5 g pro Stunde in die wässrige Polymerdispersion eindosiert. Anschließend ließ man noch eine Stunde bei dieser Temperatur nachreagieren. Danach kühlte man die wässrige Dispersion auf Raumtemperatur ab und ermittelte die Restmonomerenmengen. Die dabei resultierenden n-Butylacrylat- und Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch, die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

40

Tabelle 1: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

Zeit	Styrol	n-Butylacrylat	Acrylsäure
Min	ppm	ppm	ppm
0	2930	13150	3450
60	70	1900	1930
120	60	1200	940
180	60	990	890

10

Beispiel 2

In der Nachbehandlung setzte man 1500 g der im Beispiel 1 hergestellten wässrigen Dispersion unter Stickstoffatmosphäre ein, gab bei Raumtemperatur solange eine 25 gew.-%ige Lösung von Natriumhydroxyd in entionisiertem Wasser zu bis ein pH-Wert von 6,5 erhalten wurde und erhitze die so erhaltene wässrige Dispersion auf 90 °C. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig beginnend

a) 25 g einer 23 gew.-%igen Lösung von Natriumpersulfat in entionisiertem Wasser
und

b) 25 g einer 20 gew.-%igen Lösung von Aceton in entionisiertem Wasser

über zwei getrennte Zuläufe mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 12,5 g pro Stunde in die wässrige Polymerdispersion eindosiert. Danach ließ man noch eine Stunde bei dieser Temperatur nachreagieren. Anschließend kühlte man die wässrige Dispersion auf Raumtemperatur ab und ermittelte die Restmonomerenmengen. Die durch die Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

30

Tabelle 2: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

Zeit	Styrol	n-Butylacrylat	Acrylsäure
Min	ppm	ppm	ppm
0	2950	13130	3410
60	570	2940	1970
120	260	1510	1040
180	100	1010	910

40

Vergleichsbeispiel

In der Nachbehandlung setzte man 1500 g der im Beispiel 1 hergestellten wässrigen Dispersion unter Stickstoffatmosphäre ein, gab solange eine 25 gew.-%ige Lösung von Natriumhydroxyd in entionisiertem Wasser zu bis ein pH-Wert von 6,5 erhalten wurde und erhitze die so erhaltene wässrige Dispersion auf 90 °C. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig beginnend

a) 25 g einer 25 gew.-%igen Lösung von tert.-Butylhydroperoxid in entionisiertem Wasser

und

b) 25 g einer wässrigen Lösung, bestehend aus 3,0 g Natriumbisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), 2,0 g Aceton und 20 g entionisiertem Wasser

über zwei getrennte Zuläufe mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 12,5 g pro Stunde in die wässrige Polymerdispersion eindosiert. Anschließend ließ man noch eine Stunde bei dieser Temperatur nachreagieren. Danach kühlte man die wässrige Dispersion auf Raumtemperatur ab und ermittelte die Restmonomerenmengen. Die durch die Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

25

Zeit Min	Styrol ppm	n-Butylacrylat ppm	Acrylsäure ppm
0	2950	13030	3410
60	940	3120	2140
120	170	1820	1230
180	110	1150	900

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Initiatorsystem, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachbehandlung der wässrigen Polymerdispersion unter Zugabe eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen
- a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines anorganischen Salzes der Perschwefelsäure,
- b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines Methylketons, und
- c) optional katalytische Mengen eines Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann
- umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Methylketon eine Verbindung der allgemeinen Formel
- $$R^1-C(=O)-CH_3$$
- ist, worin R^1 eine C_1 - bis C_5 -Alkylgruppe bedeutet, welche funktionelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann,
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Salz der Perschwefelsäure ein Natrium-, Kalium und/oder Ammoniumsalz ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl- oder tert.-Butylgruppe ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das anorganische Salz der Perschwefelsäure und das Methylketon der wässrigen Polymerdispersion während der Nachbehandlung gleichzeitig über separate Zuläufe zuführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hauptmenge der Metallionen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung vor dem anorganischen Salz der Perschwefelsäure und dem Methylketon zusetzt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der Metallionen 1 bis 1000 ppm beträgt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallionen Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cobalt-, Titan- Cer-, Chrom- und/oder Silberionen eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung in Anwesenheit von Komplexiernmitteln durchgeführt wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Polymerdispersion während der Nachbehandlung ≥ 2 und ≤ 10 ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 40 586 A (BASF AG) 9 March 2000 (2000-03-09) page 2, line 66 - line 67; example 2	1-10
X	US 6 444 785 B1 (TIEFENSEE KRISTIN ET AL) 3 September 2002 (2002-09-03)	1-10
Y	column 2, line 60 - line 62; example 10 column 1, line 3 - line 7	1-10
Y	DE 38 34 734 A (BASF AG) 19 April 1990 (1990-04-19) page 3, line 17 - line 19	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2004

Date of mailing of the international search report

30/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003848

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19840586	A	09-03-2000	DE 19840586 A1	09-03-2000
			AU 5854699 A	27-03-2000
			WO 0014123 A1	16-03-2000
			EP 1117703 A1	25-07-2001
			US 6365709 B1	02-04-2002
US 6444785	B1	03-09-2002	DE 19911170 A1	14-09-2000
			EP 1035139 A1	13-09-2000
			JP 2000264916 A	26-09-2000
DE 3834734	A	19-04-1990	DE 3834734 A1	19-04-1990
			EP 0363795 A2	18-04-1990
			FI 894302 A	13-04-1990
			JP 2180904 A	13-07-1990
			US 5087676 A	11-02-1992

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003848

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F6/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 40 586 A (BASF AG) 9. März 2000 (2000-03-09) Seite 2, Zeile 66 - Zeile 67; Beispiel 2	1-10
X	US 6 444 785 B1 (TIEFENSEE KRISTIN ET AL) 3. September 2002 (2002-09-03)	1-10
Y	Spalte 2, Zeile 60 - Zeile 62; Beispiel 10 Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 7	1-10
Y	DE 38 34 734 A (BASF AG) 19. April 1990 (1990-04-19) Seite 3, Zeile 17 - Zeile 19	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gold, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003848

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19840586 A	09-03-2000	DE 19840586 A1	09-03-2000
		AU 5854699 A	27-03-2000
		WO 0014123 A1	16-03-2000
		EP 1117703 A1	25-07-2001
		US 6365709 B1	02-04-2002
US 6444785 B1	03-09-2002	DE 19911170 A1	14-09-2000
		EP 1035139 A1	13-09-2000
		JP 2000264916 A	26-09-2000
DE 3834734 A	19-04-1990	DE 3834734 A1	19-04-1990
		EP 0363795 A2	18-04-1990
		FI 894302 A	13-04-1990
		JP 2180904 A	13-07-1990
		US 5087676 A	11-02-1992